(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



1 CONTRA BURNING IN CONTRACTOR OF THE CONTRACTOR

(43) 国際公開日 2001 年6 月7 日 (07.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 01/40380 A1

(51) 国際特許分類7:

C08L 101/00,

C08K 7/00, 9/00, H05K 1/03

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/08414

(22) 国際出願日:

2000年11月29日(29.11.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/341246

1999年11月30日(30.11.1999) JF

特願平11/341247

1999年11月30日(30.11.1999) JF

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大 塚化学株式会社 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒540-0021 大阪府大阪市中央区大 手通3丁目2番27号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 *(*米国についてのみ*)*: 河口明義 (KAWAGUCHI, Akiyoshi) [JP/JP]. 石井好明 (ISHII, Yoshiaki) [JP/JP]. 堤 秀介 (TSUTSUMI, Hideyuki) [JP/JP]. 田中智博 (TANAKA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社 徳島研究所内 Tokushima (JP).

- (74) 代理人: 目次 誠. 外(METSUGI, Makoto et al.); 〒 540-0012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西村 ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 /広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

国際調査報告書

/続葉有]

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND FLEXIBLE PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及びフレキシブルプリント配線板

(57) Abstract: A resin composition characterized by comprising (A) a synthetic resin having a melting temperature of 300°C or higher and, incorporated therein, (B) a platy inorganic filler having the following properties. pH of aqueous dispersion: 5.5 to 8.0. Amount of alkalis extracted: Na, 30 ppm or smaller, K, 40 ppm or smaller. Maximum diameter, a: 50 μ ?m or smaller. Thickness, b: 1.0?m or smaller. Aspect ratio (a/b): 20 or higher.

(57) 要約:

(A) 溶融温度が300℃以上である合成樹脂に、(B)以下の特性

を有する板状無機充填材を含有させたことを特徴とする樹脂組成物。

水分散 p H: 5. 5~8.0。

溶出アルカリ量 Na:30ppm以下、K:40ppm以下。

最大径a:50μm以下。

厚さb:1.0 μ m以下。

アスペクト比 (a/b):20以上。

WO 01/40380 A1

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

樹脂組成物及びフレキシブルプリント配線板

5 技術分野

本発明は、樹脂組成物及びフレキシブルプリント配線板に関する。詳しくは、機械的強度、耐熱性に優れ、しかも線膨張係数、異方性が低く、樹脂劣化が著しく少ない樹脂組成物及びこれを用いたフレキシブルプリント配線板に関する。

10

15

背景技術

従来より、溶融温度が300℃以上である合成樹脂は、耐熱性、機械的強度、機械的剛性、耐薬品性、難燃性、成形加工性等に優れ、自動車部品分野、機械部品分野、電機電子部品分野等の用途において広く用いられている。

しかしながら、近年の目覚ましい技術進歩に伴い、これらの合成樹脂が本来有する好ましい特性を保持しながら、さらに耐熱性、機械的強度 や剛性等を向上させることが要求されている。

合成樹脂に、ガラス繊維、炭素繊維、ワラストナイト、チタン酸カリウム繊維等の繊維状無機充填材を配合することにより、機械的強度や剛性、耐熱性等がかなり改良されることは知られている。しかしながら、ガラス繊維や炭素繊維を配合した組成物は、表面の荒れが甚だしく、外観も悪くなる。また、ワラストナイトやチタン酸カリウム繊維を配合した組成物は、異方性が大きく、機械的強度の中でも線膨張係数にばらつまが生じる場合がある。

炭酸カルシウム、マイカ、タルク等の粉末状または薄片状無機充填材

10

15

20

25

を配合すると、成形収縮率、線膨張係数等が小さくなり寸法安定性が増すが、線膨張係数以外の機械的強度や耐熱性の向上は十分ではない。さらに、これらの無機充填材を、溶融温度が300℃以上である合成樹脂に配合すると、無機充填材から遊離したアルカリ成分(例えば、ナトリウム、カリウム等)、無機充填材から発生する層間水、あるいは無機充填材が弱アルカリ性または弱酸性であることに起因すると考えられる合成樹脂の加水分解が生じる。また、これに伴い分子量低下が生じ、成形安定性が悪くなり、合成樹脂本来の優れた特性が低下するという問題があった。

一方、溶融温度が300℃以上である合成樹脂は、フレキシブルプリント配線板に用いる耐熱性フィルムにも用いられている。この耐熱性フィルムには、ポリイミド樹脂などが用いられているが、回路の高密度化及び高集積化に伴い、ポリイミド樹脂が高い吸湿性を示すため、回路の信頼性を損なうおそれがあるという問題を生じている。また、ポリイミド樹脂フィルムを用いる場合、フィルムそのものの価格が高いことに加え、フィルムと金属箔とをラミネート加工する工程で接着剤を使用しなければならず、トータルコストが高くなるという問題もある。

上記のポリイミド樹脂は、熱硬化性のポリイミド樹脂であるが、これに代わるものとして、熱可塑性ポリイミド等の熱可塑性樹脂が検討されている。熱可塑性ポリイミド等の熱可塑性樹脂は、フィルム押出しにより、金属箔とラミネートすることが可能であるため、トータルコストが安くなり、リサイクル使用も可能である。しかしながら、熱可塑性ポリイミド単独では、機械的強度や耐熱性が不十分である。また、線膨張係数が、4~5×10⁻⁵℃⁻¹と大きいため、1~2×10⁻⁵℃⁻¹の線膨張係数を有する金属箔とラミネートすると、カールを生じるという問題があった。すなわち、ラミネート加工では、フィルムと金属箔とを接着

する必要があるが、フィルムと金属箔との線膨張係数の差が大きいと、 室温に冷却されたとき、表と裏で寸法差を生じ、カールを生じる。

熱可塑性ポリイミド等の熱可塑性樹脂の機械的強度や耐熱性等を向上させたり、線膨張係数を低減するため、これらの樹脂に無機充填材を配合することが試みられている。無機充填材としては、例えば、マイカ、タルク、シリカ等の粉末状無機充填材、チタン酸カリウム繊維等の無機 繊維等が提案されている。

しかしながら、これらの無機充填材を配合すると、フィルム自体が剛直になり、フレキシビリティーが低くなり、フィルムにすると非常に脆いものとなる。また、所定の線膨張係数が得られないという問題もあった。さらに、上述のように無機充填材から遊離するアルカリ成分などにより樹脂が加水分解され、この結果分子量低下が生じ、樹脂本来の優れた特性が低下したり、フィルムの引き取りができないなどの問題を生じた。

15

20

発明の開示

本発明の目的は、機械的強度、耐熱性に優れ、かつ線膨張係数、異方性が小さく、樹脂劣化することが少ない、フレキシブルプリント配線板に用いる耐熱性フィルムなどとして適した樹脂組成物及びフレキシブルプリント配線板を提供することにある。

本発明の第1の局面に従う樹脂組成物は、(A)溶融温度が300℃ 以上である合成樹脂に、(B)以下の特性を有する板状無機充填材を含 有させたことを特徴とする樹脂組成物である。

水分散 p H: 5. 5~8. 0。

25 溶出アルカリ量 Na:30ppm以下、K:40ppm以下。 最大径a:50μm以下。 厚さb:1.0μm以下。

アスペクト比 (a / b) : 2 0以上。

上記の特性を有する板状無機充填材を含有させることにより、成形収 縮率及び線膨張係数が小さく、良好な寸法安定性を有するだけでなく、

- 5 耐熱性及び機械的強度に優れ、さらには成形加工性にも優れた樹脂組成物とすることができる。また、上記の水分散pH及び溶出アルカリ量を満足することにより、合成樹脂の劣化が抑制され、極めて長期間にわたって合成樹脂本来の好ましい特性及び該板状無機充填材の配合により得られる効果を保持することができる。また、溶出アルカリ量において、
- 10 好ましくはCa10ppm以下である。

本発明の第2の局面に従う樹脂組成物は、(A) 溶融温度が300℃以上である合成樹脂に、(B) 水分散pHが5.5~8.0であり、溶出アルカリ量がNa:30ppm以下、K:40ppm以下である鱗片状無機充填材を含有させたことを特徴としている。

- 15 上記の水分散 p H 及び溶出アルカリ量の条件を満足することにより、 合成樹脂の劣化が抑制され、極めて長期間にわかって合成樹脂本来の好 ましい特性及び鱗片状無機充填材の配合により得られる効果が保持され る。また、溶出アルカリ量において、好ましくはCalOppm以下で ある。
- 20 本発明の第3の局面に従う樹脂組成物は、(A) 溶融温度が300℃ 以上である合成樹脂に、(B) 最大径aが20μm以下、厚さbが0. 05~1.0μm、アスペクト比20以上の合成雲母を含有させたこと を特徴としている。

上記最大径a、厚さb、及びアスペクト比を満足する合成雲母を含有 25 させることにより、機械的強度、耐熱性に優れ、しかも線膨張係数、異 方性が低く、樹脂成分の劣化が低減され、成形性が良好である樹脂組成 物とすることができる。

以下、第1の局面、第2の局面、及び第3の局面のうちの複数の局面 に共通する事項については、「本発明」として説明する。

また、溶出アルカリ量とは、試料1gを水100mlに分散させ、室温で1時間攪拌した後、No.5C濾紙にて濾過し、濾液を原子吸光分析法により測定することにより求めたアルカリ量を意味する。

10 最大径、厚さ及びアスペクト比は、走査型電子顕微鏡による観察で測定し、算出することができる。

本発明の樹脂組成物は、例えば、フレキシブルプリント配線板に用い られる耐熱性フィルム成形用の樹脂組成物として好適なものである。

また、本発明のフレキシブルプリント配線板は、本発明の樹脂組成物 15 を成形して得られた耐熱性フィルムを用いたことを特徴としている。

第1の局面における板状無機充填材の具体例としては、上記各物性値及び寸法の規定範囲を満足するものであれば、天然、合成を問わず、公知の板状無機物を使用することができる。例えば、鱗片状または薄片状の雲母、マイカ、セリサイト、イライト、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト、スメクタイト、バーミキュライト、板状または薄片状の

モリロアイト、人メックイト、ハーミイュシイト、似いまたは神力がの 二酸化チタン、チタン酸カリウム、チタン酸リチウム、ベーマイト及び アルミナ等を挙げることができる。これらの中でも、鱗片状または薄片 状の雲母、マイカ、板状または薄片状の二酸化チタン、チタン酸カリウム、チタン酸リチウム、ベーマイト、γーアルミナ及びαーアルミナ等 が好ましく用いられる。

なお、本発明において、板状とは、板状物の他に、薄片状物、鱗片状

20

20

25

物等を包含するものとする。

鱗片状又は薄片状の合成雲母は、例えば、内熱式溶融法、外熱式溶融 法、特開平5-270815号公報に記載の方法等によって製造できる。 該合成雲母の具体例としては、例えば、一般式

$$X_{n}Y_{m}Z_{4}O_{10}F_{2}$$
 (1)

[式中Xは、K⁺、Na⁺、Li⁺、Ca²⁺、Ba²⁺、Sr²⁺又はRb²⁺を示す。YはMg²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Ni²⁺、Ti²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、Al²⁺又はCo²⁺を示す。ZはAl³⁺、Fe³⁺、B³⁺、Si⁴⁺又はGe⁴⁺を示す。nは1/3~1の数値を示す。mは 2~3の数値を示す。]

で表わされるもの等を挙げることができる。更に、商品名PDM-9WA、PDM-GUP(トピー工業(株)製)、商品名MK-100(コープケミカル(株)製)等の市販品を使用することもできる。

鱗片状又は薄片状ベーマイト及びアルミナはフラックス法、溶融法、 15 特開平9-59018号公報に記載の水熱合成法、鱗片状又は薄片状の アルミニウム含有化合物を熱処理する方法等により製造できる。

なお、上記各物性の少なくとも1種が規定範囲を満足しない板状無機物であっても、次に示す様な公知の方法によって、本発明で使用可能な板状無機物とすることができる。水分散 p H 及び/又は溶出アルカリ量を調整する方法としては、塩酸、硫酸、酢酸、燐酸、亜燐酸等の無機酸や有機酸等の酸で処理をする方法を挙げることができる。より具体的には、例えば、ミキサー又はタンブラーで板状無機物と酸とを混合した後、該板状無機物を十分乾燥させる方法、板状無機物を酸水溶液に浸漬する方法等を挙げることができる。更に、酸処理後は十分に水洗してもよい。また、600℃~1300℃で焼成処理する方法も有効な方法である。

また、規定の範囲の寸法にするためには、公知の粉砕方法に従って板

15

20

25

状無機物を粉砕すればよい。例えば、板状無機物を、ジェットミルの様な気流衝突型粉砕機、ボールミル、アトマイザーのような媒体攪拌型ミル、ドライマイクロス粉砕型粉砕機(奈良機械製作所製)、ローラーミル、アトマイザーのような衝撃せん断型ミル、その他にナノマイザー(吉田機械興業製)等による粉砕が上げられる。特にジェットミル、媒体攪拌型ミル、ナノマイザーは最大径10μm以下の微粉砕を行う上で望ましい。

第2の局面で用いる鱗片状無機充填材としては、鱗片状チタン酸塩化合物、マイカ、セリサイト、イライト、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト、及びベーマイトからなる群から選択される1種または2種以上を用いることができ、具体的には、上記第1の局面における板状無機充填材のうち、鱗片状無機充填材に相当するものを用いることができる。

また、第3の局面における合成雲母も、第1の局面における板状無機 充填材のうち、合成雲母に相当するものを用いることができる。

第1の局面における板状無機充填材において、最大径 a(長径)は上述のように 50μ m以下であるが、好ましくは 20μ m以下であり、さらに好ましくは、 8μ m以下である。また、短径は通常 50μ m以下であり、好ましくは $0.5\sim50\mu$ m程度、より好ましくは $1\sim30\mu$ mである。なお、ここで便宜上長径及び短径と呼んでいるが、長径と短径が同程度の長さの、すなわち正方形またはそれに近い形状のものも本発明の板状無機充填材に含まれる。

板状無機充填材は、カップリング剤等で表面処理してもよい。カップリング剤等で表面処理することにより、さらに機械的強度、耐熱性を高めることができ、樹脂の劣化を低減して成形性を向上させることができる。カップリング剤としては特に限定されず、シラン系、チタネート系、

10

アルミナート系等一般的なカップリング剤を用いることができる。表面 処理方法としては、従来の乾式、湿式表面処理方法が使用でき、特に湿 式表面処理方法が望ましい。第2の局面における鱗片状無機充填材及び 第3の局面における合成雲母も、同様にカップリング剤等で表面処理し てもよい。

板状無機充填材の配合量は、(A)成分である合成樹脂100重量部に対して5~100重量部であることが好ましく、さらに好ましくは10~50重量部である。配合量が5重量部未満であると、機械的強度及び寸法精度が不十分である場合がある。また、100重量部を超えると、流動性または成形品外観が低下する場合がある。第2の局面における鱗片状無機充填材及び第3の局面における合成雲母も、同様の配合量で配合することができる。

本発明における溶融温度が300℃以上である合成樹脂の具体例としては、例えば、ポリアリルエーテルケトン、ポリエーテルサルフォン、ポリナルフォン、ポリエーテルイミド、液晶ポリマー、熱可塑性ポリイミド、ポリアリレート、ポリエーテルニトリル、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテル、ポリアミドイミド等を挙げることができる。これらの中でも、ポリアリルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ホリアリレート、芳香族ポリサルフォン、液晶ポリマー、熱可塑性ポリイミド等が好ましい。これらの合成樹脂は1種を単独で使用でき又は必要に応じて2種以上を併用してもよい。

本発明の樹脂組成物には、その好ましい特性を損なわない範囲で、熱安定剤、滑剤、離型剤、顔料、染料、紫外線吸収剤、難燃剤、潤滑剤、充填剤、補強剤等の一般的な樹脂添加剤の1種または2種以上を配合することができる。これらの中でも、熱安定剤が好ましく用いられる。熱安定剤としては公知のものをいずれも使用することができるが、特に亜

15

燐酸、ヒンダードフェノール、ホスフェイト等が好適に用いられる。

本発明の樹脂組成物は、公知の製造方法により製造することができる。 製造方法の具体例としては、 (A) 成分である合成樹脂を二軸混練機等 で溶融混練しながら、 (B) 成分である板状無機充填材と、必要に応じ て添加されるその他の成分とをサイドホッパーより投入し混練する方法 を例示することができる。混練には、単軸スクリュー押出機、コニーダ ー、多軸スクリュー押出機等を使用することもできる。これにより、ペレット形状の樹脂組成物を得ることができる。

本発明の樹脂組成物は、公知の成形方法、例えば、押出成形、射出成 10 形、圧縮成形等の方法で容易に成形加工することができる。

本発明の樹脂組成物は、合成樹脂を用いる実質的に全ての用途において、各種物品の一部または全体を構成する各種部品等の成形材料として使用することができる。例えば、自動車、車両、船舶、航空機、自動二輪等の輸送機器類、家電製品、AV機器、OA機器、通信機器等の電機電子部品、各種機械製品等に用いることができる。

また、本発明の樹脂組成物は、フレキシブルプリント配線板の耐熱性フィルム成形用樹脂組成物としても適したものである。このようなフィルムの成形方法は特に限定されるものではなく、延伸フィルムまたは未延伸フィルムのいずれの形態にもすることができる。未延伸フィルムにの形する方法としては、例えば、押出機により溶融混練し、Tダイによりフィルム状に押し出し、キャスティングロール面上にキャスティングしたフィルムを冷却するキャスティング法(Tダイ法)、またはリング状ダイにより筒状に押し出したものを空冷または水冷するチューブラー法等の各種方法を用いることができる。

25 延伸フィルムを成形する方法としては、キャスティング法またはチュ ーブラー法で延伸した未延伸フィルムを、50~180℃の延伸温度で 一軸延伸または二軸延伸し、必要に応じて融点より低い温度で熱固定する方法を用いることができる。

上記方法により得られたフィルムは、ポリアリルエーテルケトン、液晶ポリマー、熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルニトリル、ポリフェニレンサルファイド等の結晶性樹脂の場合は、フィルム作製後、結晶化させることが望ましい。結晶化させる方法としては、一度巻き取ったフィルムまたはフィルム押出工程中に、結晶性樹脂のガラス転移点Tgより数十℃高い温度に設定された加熱炉またはローラーに接触処理することにより結晶化させることができる。

10

15

5

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例及び比較例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。 実施例及び比較例で用いた合成樹脂を以下に示す。

PEEK (ポリエーテルエーテルケトン):商品名450G、ビクトレックス社製

PEI(ポリエーテルイミド):商品名ウルテム1000-1000、 日本GEプラスチックス(株)製

TPI(熱可塑性ポリイミド):商品名オーラム450、三井化学(株)製

20 PAR (ポリアリレート):商品名U-10、ユニチカ(株) 製LCP (液晶ポリマー)商品名:C950、ポリプラスチックス(株)製

PEN (ポリエーテルニトリル) : 商品名出光PEN; RF、出光石油化学(株)製

25 PAI (ポリアミドイミド):商品名トーロン4203L、テイジン アモコエンジニアリングプラスチックス(株)製 PES (ポリエーテルサルフォン):商品名レーデルA-200A、 ティジンアモコエンジニアリングプラスチックス(株)製

PI (ポリイミド):商品名ユーピレックスR、宇部興産(株)製 実施例及び比較例において用いた板状無機充填材を以下に示す。

- ①合成雲母:合成雲母(商品名:PDM-9WA、トピー工業(株)製)を1000℃で焼成した後、分級処理した。
 - ②合成雲母:合成雲母(商品名:PDM-GUA、トピー工業(株) 製)を1000℃で焼成した後、分級処理した。
 - ③合成雲母:商品名:PDM-9WA、トピー工業(株)製。
- 10 ④天然雲母:商品名: Z-20、(株)斐川工業製。
 - ⑤天然雲母:上記④の天然雲母を $0.1NのHNO_3$ の5重量%スラリーにし、2時間攪拌後、濾過、水洗して中性化した。その後120℃で24時間乾燥し、さらに粉砕分級した。
- ⑥天然雲母:天然雲母(商品名:FSN、三信鉱工(株)製)を70 15 0℃で4時間焼成した後、0.1NのHNO3の5重量%スラリーにし、 2時間攪拌後、濾過、水洗して中性化した。その後120℃で24時間 乾燥し、さらに粉砕分級した。
 - ⑦天然雲母:商品名:HD0313、日塩(株)製。
 - ⑧天然雲母:商品名: A-11、(株)山口雲母工業所製。
- ②ベーマイト(1): 平均粒径0.5μmの水酸化アルミニウム7.8kg、水39kg、硝酸カルシウム1.6kg、水酸化ナトリウム0.4kg、水酸化カルシウム0.12kgを反応原料としてオートクレーブ内に充填し、170℃で7時間反応させた。反応後の生成物を水洗、濾過、乾燥してベーマイトを得た。これをさらに600℃で焼成し、γ25ーアルミナを得た。

上記①~⑨の板状無機充填材の最大径 a (μm)、厚さ b (μm)、

アスペクト比a/b、水分散pH及び溶出アルカリ量(ppm)を表1に示す。

表 1

5

			μm)	アスペット比	水分散	溶出ア	ルカリ量	(ppm)
		а	b	a/b	рН	Na	κ	Са
①	合成蠶母	12	0.5	24	6.3	<0.1	1.2	<0.1
2	合成雲母	16	0.3	53	7.1	0.2	2.9	0.1
3	合成雲母	30	0.5	60	6.3	<0.1	1.2	< 0.1
4	天然雲母	20	0.5	40	10.0	1.8	4.1	12
⑤	天然雲母	20	0.5	40	6.7	0.2	1.7	<0.1
6	天然雲母	6.0	0.1	60	6.5	0.2	0.9	<0.1
0	天然雲母	64	0.3	210	9.6	1.1	3.1	4.5
8	天然雲母	18	0.3	60	9.7	2.9	11.5	3.6
9	ベーマイト	5.0	0.2	25	7.2	2.0	<0.1	7.0

上記板状無機充填材のうち、①~③、⑤~⑥及び⑨が本発明の規定の 範囲に入るものであり、④、⑦及び⑧は比較のためのものである。

10 (実施例1~9及び比較例1~7)

表2に示す配合割合(重量部)で、上記の合成樹脂及び無機充填材を 二軸混練機(商品名:KTX46、(株)神戸製作所製)に供給し、実 施例及び比較例の樹脂組成物のペレットを製造した。得られた組成物に ついて、溶融安定性の指標になる混練トルク、機械的強度の指標になる 曲げ強さ及び曲げ弾性率、異方性の指標になる成形収縮率を測定した。 結果を表3に示す。

なお、混練トルクは、ラボプラストミル ((株) 東洋精機製作所製、 チャンバー=30ml) を用い、400℃でサンプルを投入し、混練し

て、混練開始から3分後及び20分後の混練トルクを測定した。曲げ強さ及び曲げ弾性率は、JIS K 7171に準じて測定した。成形収縮率 (%) は、90.01×49.99×3.20mmの金型にフィルムゲートで成形品を作製し、次式により算出した。

5 成形収縮率 (%) = [(金型寸法-成形品寸法)/金型寸法]×10 0

さらに熱的特性は、JIS K 7191 (A法:1.8MPa) に 従って測定した。

10 表 2

		i	合成樹脂	 i	板	状無機充填	材
		PEEK	PEI	PAR	合成雲母	天然雲母	天然雲母
	1	85			15		
	2	70			30		
	3		85			15	
実	4			85		15	
施	5	42.5	42.5		15		
例	6	35	35		30		
	7	42.5	42.5			15	
	8	35	35			30	
	9	35		35		30	
	1	85					15
	2	70					30
比	3		85				15
較	4			85			15
例	5	42.5	42.5				15
	6	35	35				30
	7	35		35			30

表 3

		混練	・ルク・m	曲げ強さ	曲げ弾性率	成形収 %		熟的特性 HDT
		3分後	20 分後	МРа	GPa	MD	TD	လိ
	1	1. 04	1. 22	159	5. 2	0.51	0. 55	212
Ì	2	1. 07	1. 24	171	9	0.42	0. 50	230
	3	0. 69	0. 58	124	5	0. 38	0. 42	208
実	4	1. 02	1. 22	130	5. 1	0. 37	0. 41	183
施	5	0. 83	0. 92	· 146	4.8	0. 38	0. 42	213
例	6	0.87	0. 98	148	8. 2	0. 23	0. 27	222
	7	0.80	0.89	140	4.7	0. 32	0. 36	212
	8	0.93	0. 91	145	8	0. 22	0. 26	220
	9	0.91	0. 95	150	8. 1	0. 25	0. 30	217
	1	0.56	0. 82	132	3. 9	0. 72	0.80	180
	2	0.62	0.88	143	7. 2	0. 64	0. 73	186
此	3	0.43	0.13	103	3.7	0.50	0. 54	172
較	4	0.51	0. 21	106	3.8	0. 52	0. 58	164
例	5	0.68	0.47	120	3. 5	0. 51	0. 59	178
	6	0.64	0.51	123	6. 5	0.46	0.48	188
	7	0.71	0. 53	127	6. 5	0.49	0. 56	178

5 表 3 に示すように、本発明に従う実施例の樹脂組成物は、比較例の樹脂組成物に比べ、3 分後と 2 0 分後の混練トルクにおける変化が小さく、溶融時に安定していることがわかる。また、機械的強度に優れ、寸法安定性及び耐熱性に優れていることがわかる。

(実施例10~20及び比較例8~10)

10 表4に示す配合割合(重量部)で各成分を配合する以外は、上記実施 例と同様にして、樹脂組成物を製造し、その特性を評価した。結果を表 5に示す。なお、比較例10は、PEEK単体を用いたものである。

PCT/JP00/08414

表 4

		合成植	脂	板状無	農充填材
		種類	配合量	種類	配合量
	10	PEEK	70	2	30
	11	PEEK	70	3	30
	12	PEEK	70	6	30
	13	PEEK	70	9	30
実	14	PEI	70	1	30
施	15	TPI	70	1	30
例	16	PAR	70	1	30
	17	LCP	70	1	30
	18	PEN	70	①	30
	19	PAI	70	1	30
	20	PES	70	1	30
比	8	PEEK	70	Ø	30
較	9	PEEK	70	8	30
例	10	PEEK	100	-	0

5

表 5

		混練 l k g	・ルク ・m	曲げ強さ	曲げ弾性率	成形切		熱的特性 HDT
		3 分後	20 分後	МРа	GPa	MD	T D	ဗင
	10	1. 09	1. 26	173	9. 2	0. 40	0. 48	230
	11	1. 02	1. 22	168	8.8	0. 43	0. 52	229
	12	1.04	1.24	175	9. 4	0. 38	0. 46	231
	13	1. 03	1.21	165	8. 2	0. 46	0. 54	222
実	14	0. 64	0. 56	120	8. 1	0. 34	0. 36	210
施	15	0. 98	0. 92	128	8. 6	0. 32	0. 35	240
例	16	0. 82	0. 78	130	8. 0	0. 33	0. 36	182
	17	0. 46	0. 42	170	11.0	0.10	0. 30	240
	18	0. 58	0. 54	168	7. 0	0. 38	0. 50	232
	19	0. 52	0. 48	166	6. 8	0. 35	0. 42	236
	20	0. 62	0. 59	140	4.6	0.36	0. 40	220
比	8	0.60	0. 92	132	7. 0	0.66	0. 75	182
較	9	0. 61	0. 90	134	7. 2	0. 64	0. 76	183
例	10	0. 98	1.00	146	3. 7	1.2	1.7	150

5 表 5 から明らかなように、本発明に従う実施例は、比較例の樹脂組成物に比べ、3分後と20分後の混練トルクにおける変化が小さく、溶融時に安定していることがわかる。また、機械的強度に優れ、寸法安定性及び耐熱性に優れていることがわかる。

(実施例21~31及び比較例11~16)

10 表6に示す配合割合(重量部)で、各成分を混合し、上記実施例で用いた二軸混練機に供給しペレット状の樹脂組成物を得た。得られたペレット状の樹脂組成物をコートハンガーダイス押出機で厚み75μmのフィルムに押し出した。得られたフィルムを、以下の評価方法で評価した。(1)フィルム押出加工性:Tダイより引き落とした溶融樹脂を巻き取

り、フィルム加工出来るものを○、引き取り可能であるが、外観不良か 又は気泡発生大のものを△、引き取り不可のものを×とした。

- (2)強靭性(屈曲性):フィルムを180度折り曲げ、フィルムが脆性破断するかどうかを調べた。硝子様に割れるもの及び曲げ部分が一部ないし全部破断するものを×、割れや破断の生じないものを○とした。
- (3) Cuラミカール性:電解Cu箔35μmとフィルムを、210℃×30分、10kg/cm²の圧力下でプレス圧着し、得られたCuラミネートフィルムのカール性を測定した。曲率半径200mm以上を○、100~200mmを△、100mm以下を×とした。
- 10 (4) 引張強さ: JIS K 7311に準拠し、300mm/分の速度で引張試験を行い、引張強さを測定した。
 - (5) 線膨張係数: セイコーインスツルメンツ (株) 製、SSC520 0 Hディスクテーション、TMA120 熱機械分析装置を使用し、20 \sim 130 \sim の線膨張係数を測定した。フィルムの引き取り方向をMD、
- 15 その直角方向をTDとした。
 - (6) TMA伸び: TMA120熱機械分析装置を使用し、5×25mmの短冊状試験片に50gの引張荷重下、20~250℃、5℃/分の昇温速度で伸び(%)を測定した。
- (7) 半田耐熱性:260℃ハンダ浴中に10秒間浸漬し、フィルムの 20 変形を調べた。変形が大のもの×、変形が中のもの△、変形が殆どない ものを○とした。

結果を表7に示す。

WO 01/40380 PCT/JP00/08414

表 6

		合成樹	脂	솓	成雲	₽	天	然雲日	₽
		種	配合量	1	2	3	4	Ø	8
	21	PEEK	70	30					
	22	PET	70	30					
	23	PEEK/PE1	85	15					
	24	PEEK/PE1	70	30					
実	25	PEEK/PE1	70		30				
施	26	TPI	70	30					
例	27	PAR	70	30					
İ	28	LCP	70	30					
	29	PEN	70	30	<u> </u>				
Ì	30	PAI	70	30		<u> </u>			
	31	PES	70	30		<u> </u>			
	11	PEEK	70			30	<u> </u>		
	12	PEEK	70		<u> </u>		30	<u> </u>	
比	13	PEEK/PE1	70				ļ	30	
較例	14	PEEK/PE1	70						30
"	15	PI	100	<u> </u>				<u> </u>	ļ
	16	PEEK	100					<u> </u>	<u></u>

5

表 7

		成形性			フィル	ム特性	ŧ		
		フィルム 押 出 加工性	強靭性 (屈曲性)	Cu ラミカール 性	引張強さ kg/mm²	線膨張 ×10	5/K	TMA 伸び %	半田
		加工压				MD	TD	<i>,</i> ,	
	21	0	0	0	21.1	1.8	2.4	1.0	$ \circ$ $ $
	22	0	0	0	20. 2	1. 9	2.5	1.8	0
	23	0	0	Δ	19.8	2. 3	2.8	1.6	0
	24	0	0	0	20.3	2. 0	2.3	1.4	0
実	25	0	0	0	20. 9	1.9	2. 1	1.2	0
施	26	0	0	0	21.4	2. 2	2. 3	1.7	0
<i>(</i> 91	27	0	0	0	21.2	2. 4	2. 5	2.0	0
	28	0	0	0	21.8	2.6	2.7	2. 2	0
	29	0	0	0	21.0	2.3	2.5	1.9	0
	30	0	0	0	21.3	2. 5	2. 7	2. 3	0
	31	0	0	0	21.2	2. 2	2. 3	1.8	0
	11	0	Δ	×	6. 2	4.7	5. 2	3.8	Δ
	12	Δ	×	×	4. 2	4. 9	5.3	4.6	×
比	13	×	×	×	3. 8	5. 4	5. 7	7. 2	×
較	14	×	×	×	3. 9	5. 3	6. 2	8. 2	×
例	15	_	0	0	30. 0	1.3	1.5	0.4	0
	16	0	0	×	10. 0	4.8	5.0	6. 2	Δ

5 表7に示す結果から明らかなように、本発明に従う実施例の樹脂組成物はフィルム成形性に優れており、またこれを成形して得られたフィルムは機械的強度や耐熱性等において優れており、銅箔とのラミネートにおいてもカールし難いものであることがわかる。

(実施例32~45)

10 表 8 に示す配合割合(重量部)で、各成分を混合する以外は、上記実 施例と同様にして本発明の樹脂組成物を製造し、厚み 7 5 μ mのフィル ムを製造してその特性を上記実施例と同様にして評価した。結果を表9に示す。なお、表9には、PI及びPEEK単体の評価結果を併せて示している。

5 表 8

	合成樹脂	Ė	板状無格	竞充填材
実施例	種類	配合量	種類	配合量
32	PEEK	70	6	30
33	PEI	70	6	30
34.	PEEK/PE1	85	6	15
35	PEEK/PE I	70	6	30
36	PEEK / PE I	70	6	30
37	TPI	70	6	30
38	PAR	70	6	30
39	LCP	70	6	30
40	PEN	70	6	30
41	PAI	70	6	30
42	PES	70	6	30
43	PEEK	70	9	30
44	PEI	70	9	30
45	PEEK / PE I	70	9	30

表 9

		成形性			フィル	ム特性	È		
		フィルム 押 出	強靭性	Cu ラミカール 性	引張強さ kg/mm²	線膨引 ×10	§係数 ⁻⁵ ∕K	TMA 伸び	半田 耐熱性
		加工性				MD	TD	%	
	32	0	0_	0	22. 5	1.5	2. 0	0.9	0
	33	0	0	0	21.6	1.6	2.1	1.7	0
	34	0	0	0	21. 1	1. 9	2. 3	1.4	0
	35	0	0	0	21. 7	1.6	1.9	1.2	0
ļ	36	0	0	0	22. 9	1.8	1.9	1.0	0
	37	0	0	0	22. 6	2. 0	2. 1	1.5	0
実	38	0	0	0	23. 3	2. 1	2. 2	1.8	0
施	39	0	0	0	22. 4	1.9	2. 1	2. 0	0
例	40	0	0	0	22. 7	2. 1	2. 2	1.7	0
	41	0	0	0	21. 9	1.9	2. 1	2. 1	0
	42	0	0	0	22. 2	2. 0	2.1	1.6	- 0
	43	0	0	0	24. 2	1.7	2. 2	1.1	0
	44	, (C)	0	0	23. 3	1.8	2. 3	1 9	0
	45	0	0	0	22. 8	2. 1	2. 5	1.6	0
F)	_	0	0	30. 0	1.3	1.5	0.4	0
PE	EK	0	0	×	10. 0	4.8	5. 0	6. 2	Δ

5 表9に示す結果から明らかなように、本発明に従う実施例の樹脂組成物はフィルム成形性に優れており、またこれを成形して得られたフィルムは機械的強度や耐熱性等において優れており、銅箔とのラミネートにおいてもカールし難いものであることがわかる。

また、上記実施例において作製した銅箔とのラミネートフィルムを用 10 いてフレキシブルプリント配線板を製造したところ、回路信頼性の高い フレキシブルプリント配線板とすることができた。

産業上の利用可能性

本発明の樹脂組成物は、機械的強度、耐熱性に優れ、かつ線膨張係数、 異方性が小さく、樹脂劣化することが著しく少ない樹脂組成物である。 従って、自動車部品、機械部品、電機電子部品等に広く使用することが

できるものであり、中でもフレキシブルプリント配線板の耐熱性フィルムとして好適なものである。

諸求の範囲

- 1. (A)溶融温度が300℃以上である合成樹脂に、
- (B) 以下の特性を有する板状無機充填材を含有させたことを特徴と する樹脂組成物。

水分散 p H: 5. 5~8.0。

溶出アルカリ量 Na:30ppm以下、K:40ppm以下。

最大径a:50 μ m以下。

厚さb:1.0μm以下。

- 10 アスペクト比 (a/b):20以上。
 - 2. 板状無機充填材が鱗片状雲母であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。
 - 3. 板状無機充填材の溶出アルカリ量が、さらにCa:10ppm 以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- 15 4. (A) 溶融温度が300℃以上である合成樹脂に、
 - (B) 水分散 p H が 5.5~8.0であり、溶出アルカリ量が、N a:30 p p m以下、K:40 p p m以下である鱗片状無機充填材を含有させたことを特徴とする樹脂組成物。
- 5. 鱗片状無機充填材が、鱗片状チタン酸塩化合物、マイカ、セリ20 サイト、イライト、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト、ベーマイト、αーアルミナ及びγーアルミナからなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項4に記載の樹脂組成物。
 - 6. 鱗片状無機充填材が、無機酸または有機酸により溶出アルカリ除去処理された、及び/または600~1300℃で加熱処理された無
- 25 機充填材であることを特徴とする請求項4または5に記載の樹脂組成物。
 - 7. (A) 溶融温度が300℃以上である合成樹脂に、

- (B) 最大径 a が 2 0 μ m以下、厚さ b が 0.05~1.0 μ m、アスペクト比 2 0以上の合成雲母を含有させたことを特徴とする樹脂組成物。
- 8. 溶融温度が300℃以上である合成樹脂が、ポリアリルエーテ ルケトン、ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリイミド、ポリアリレート、 芳香族ポリサルフォン、及び液晶ポリマーから選ばれる1種または2種 以上であることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の樹脂 組成物。
- 9. フレキシブルプリント配線板に用いられる耐熱性フィルム成形 10 用の樹脂組成物であることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に 記載の樹脂組成物。
 - 10. 請求項1~8のいずれか1項に記載の樹脂組成物を成形して得られた耐熱性フィルムを用いたことを特徴とするフレキシブルプリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08414

	SIFICATION OF SUBJECT MATTER .Cl ⁷ C08L101/00, C08K7/00, C08	3К9/00, но	5K1/03	
	to International Patent Classification (IPC) or to both	national classifica	ation and IPC	
	OS SEARCHED			
Int	locumentation searched (classification system followed). C1 ⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00	0-13/08, но	05K1/03	
	tion searched other than minimum documentation to to			
Electronic o	lata base consulted during the international search (na	me of data base a	nd, where practicable, sea	arch terms used)
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		_	T
Category*	Citation of document, with indication, where		• •	Relevant to claim No.
х	JP, 5-105425, A (Matsushita E) 27 April, 1993 (27.04.93), Claims; Par. No. [0010]; examp	4-6,8-10		
A	JP, 10-270816, A (Matsushita E 09 October, 1998 (09.10.98), Claims (Family: none)	1-10		
A	JP, 8-41247, A (Otsuka Chemica 13 February, 1996 (13.02.96), Claims (Family: none)	1.),	1-10	
A	JP, 10-168784, A (Oji Paper Co 23 June, 1998 (23.06.98), Claims (Family: none)	., Ltd.),		1-10
PA	JP, 2000-7912, A (Kanegafuchi 11 January, 2000 (11.01.00), Claims (Family: none)	Chem. Ind.	Co., Ltd.),	1-10
Further	documents are listed in the continuation of Box C.			
			t family annex.	
"A" docume consider "E" earlier d date "L" documer cited to	considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date		ment published after the inter te and not in conflict with the I the principle or theory under of particular relevance; the consider novel or cannot be consider the document is taken alone of particular relevance; the c	e application but cited to rlying the invention laimed invention cannot be ed to involve an inventive
"O" document means "P" document	eason (as specified) It referring to an oral disclosure, use, exhibition or other It published prior to the international filing date but later priority date claimed	combined combination	to involve an inventive step with one or more other such in being obvious to a person member of the same patent fa	documents, such skilled in the art
Date of the ac	ctual completion of the international search ebruary, 2001 (20.02.01)		of the international search, 2001 (06.0	
	iling address of the ISA/ nese Patent Office	Authorized office	er	
Facsimile No.		Telephone No.		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

	国際調査報告	国际山殿智节 1 C1/ 13 0 0	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
A. 発明の属 Int.Cl'	はする分野の分類(国際特許分類(IPC)) C08L101/00, C08K7/00, C	C08K9/00, H05K1/03	
B. 調査を行 調査を行った場 Int. Cl'	fった分野 h小限資料(国際特許分類(I P C)) C O 8 L 1 / O O - 1 O 1 / 1 6, C O 8 K 3	3/00-13/08, H05K1/0	3
最小限資料以外	の資料で調査を行った分野に含まれるもの	·	
国際調査で使用WPI/L	目した電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)	
C. 関連する	らと認められる文献		
引用文献の	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると		関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 5-105425, A(松下電993(27.04.93), 特許請求の範囲、第【0010】段落 (ファミリーなし) JP, 10-270816, A(松下月.1998(09.10.98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5、実施例	1-10
区欄の統	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	川紙を参照。
もの 「E」国際出版 以後には 「L」優先権 ・ 文献 (3	のカテゴリー 車のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 質日前の出願または特許であるが、国際出願日 公表されたもの 主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 くは他の特別な理由を確立するために引用する 理由を付す) よる開示、使用、展示等に言及する文献 質日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出顧日又は優先日後に公表 出願と矛盾するものではなく、 の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、 の新規性又は進歩性がないと考 「Y」特に関連のある文献であって、 上の文献との、当業者にとって よって進歩性がないと考えられ 「&」同一パテントファミリー文献	発明の原理又は理論 当該文献のみで発明 えられるもの 当該文献と他の1以 自明である組合せに
国際調査を完	了した日 20.02.01	国際調査報告の発送日	6.03.01
日本	の名称及びあて先 国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤本 保 電話番号 03-3581-1101	内線 3495

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/08414

C (統さ).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-41247, A (大塚化学株式会社) 13. 2月. 19 96 (13.02.96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 10-168784, A (王子製紙株式会社) 23.6月. 1998 (23.06.98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
РΑ	JP, 2000-7912, A (鏡淵化学工業株式会社) 11.1月.2000 (11.01.00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
	·	
	•	

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

THIS PAGE BLANK (USPTO)